



19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 686 101

21 N° d'enregistrement national : 92 00306

51 Int Cl⁸ : C 30 B 29/38, 9/00, C 01 B 21/064, B 01 J 3/06

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.01.92.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 16.07.93 Bulletin 93/28.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : Etablissement public dit: CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(CNRS) — FR.

72 Inventeur(s) : Bocquillon Geneviève, Bocquillon
Christine, Lories-Susse Christiane et Lories Jean.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Cabinet Nony & Cie.

54 Procédé de préparation de monocristaux de nitrure de bore cubique.

57 Procédé de préparation de monocristaux de nitrure de bore cubique, par conversion de nitrure de bore hexagonal en présence d'un catalyseur contenant au moins un nitrure alcalin ou alcalino-terreux, dans un appareil HIP-HT en opérant dans des conditions de pression et de température appropriées, caractérisé par le fait que l'on ajoute audit catalyseur au moins un élément additif choisi parmi l'aluminium, le bore, le silicium, le zirconium et le titane.

FR 2 686 101 - A1



La présente invention a pour objet un procédé de préparation de monocristaux de nitrure de bore cubique.

On sait que le nitrure de bore possède plusieurs formes cristallines : la forme hexagonale de type graphite (h-BN), la forme hexagonale de type wurtzite (w-BN) et la forme cubique de type blende (c-BN).

Le nitrure de bore cubique est le matériau le plus dur connu actuellement, après le diamant. Il présente l'avantage, par rapport au diamant, de réagir peu avec les métaux de transition à base de fer et de mieux résister aux températures élevées. De ce fait, il est utilisé comme matériau abrasif dans la fabrication de meules et d'outils de coupe, ou encore, sous forme de poudre fine, dans l'usinage et le polissage des alliages durs.

Le nitrure de bore cubique peut être préparé à partir de la forme hexagonale, à haute pression-haute température (HP-HT) soit par l'action d'une onde de choc, soit par une compression statique à une pression supérieure à 10 GPa et une température supérieure à 2000°C. Mais les dimensions des cristaux obtenus sont très faibles, de l'ordre du micromètre, et le rendement de conversion est peu élevé.

Divers auteurs ont réussi à augmenter le rendement et à abaisser les conditions de pression et de température de la conversion du h-BN en c-BN, en ajoutant au produit de départ des additifs capables de former avec lui un mélange eutectique donnant une phase liquide à des températures inférieures à 2000°C. Le c-BN cristallise à partir de la solution obtenue. La pression de la transformation de h-BN en c-BN variant dans le même sens que la température, l'utilisation de ces additifs a permis d'opérer en outre à des pressions moins élevées. Parmi ces additifs, qui sont appelés selon les cas solvants, catalyseurs ou initiateurs, les plus couramment utilisés sont les nitrures des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Pour une revue des différentes méthodes de préparation de c-BN, on peut citer par exemple E. RAPOPORT, Ann. Chim. Fr., 10, 607-638 (1985).

Les procédés connus de fabrication de c-BN, avec catalyseur, fournissent des cristaux dont les dimensions maximales sont généralement de l'ordre de 0,25 mm environ. De plus, les cristaux obtenus ont souvent des formes irrégulières ou non compactes qui les rendent plus ou moins friables. Pour certaines applications telles que la fabrication d'outils conçus pour l'utilisation dans des conditions sévères, il est nécessaire de disposer d'un abrasif très tenace et dont la dimension de grains dépasse 0,25 mm.

On a maintenant découvert qu'il est possible d'obtenir des monocristaux de c-BN de bonne qualité, ayant des dimensions pouvant atteindre 0,5 mm, et une morphologie satisfaisante, par conversion de h-BN dans des conditions HP-HT, en présence de nitrure catalyseur, sans introduire de germes de cristallisation, en ajoutant au catalyseur au moins un élément additif particulier. Dans le procédé de l'invention, les rendements de conversion ainsi que les conditions de température et de pression sont comparables à ceux des procédés connus. Mais, comparés aux cristaux produits à l'aide des solvants-catalyseurs classiques cités ci-dessus, les cristaux de c-BN obtenus selon l'invention ont des dimensions accrues ainsi

qu'une morphologie et une qualité améliorées.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation de monocristaux de nitrure de bore cubique, par conversion de nitrure de bore hexagonal en présence d'un catalyseur contenant au moins un nitrure alcalin ou alcalino-terreux, dans des conditions HP-HT appropriées, caractérisé par le fait que l'on ajoute audit catalyseur au moins un élément additif choisi parmi l'aluminium, le bore, le silicium, le zirconium et le titane.

Grâce au procédé de l'invention, on peut obtenir, en travaillant dans les conditions optimales, des monocristaux ayant notamment des dimensions supérieures à 0,25 mm. Les cristaux sont de bonne qualité, avec des surfaces planes et des arêtes vives.

Dans des modes de réalisation particuliers, le procédé de l'invention peut encore présenter les caractéristiques indiquées ci-après, prises isolément ou, le cas échéant, en combinaison.

On opère dans un appareil générateur de HP-HT, dont le principe est bien connu ; voir par exemple le brevet US 2.947.617 et l'article de E. RAPOPORT cité ci-dessus, qui décrivent en outre les conditions de température et de pression correspondant aux domaines de stabilité respectifs de h-BN et c-BN.

Le h-BN peut être introduit sous forme de poudre ayant par exemple des dimensions de grain ne dépassant pas 50 μm environ, et en particulier 40 μm environ. Les poudres de nitrure catalyseur et de l'élément additif qui sont de préférence mélangées avant l'utilisation, ont par exemple des dimensions de particules inférieures à 100 μm , et en particulier inférieures à 60 μm environ. Ce mélange, qui constitue le catalyseur, peut être lui-même mélangé au nitrure de bore hexagonal avant introduction dans la cellule de l'appareil HP-HT, ou bien être introduit dans cette cellule en couches alternées de h-BN et de mélange catalyseur.

En portant ce mélange à une température au moins suffisante pour qu'une phase liquide apparaisse, le BN hexagonal se dissout dans la phase liquide (ou flux), et à partir de cette solution le c-BN cristallise si les conditions de température et de pression correspondent au domaine de stabilité de c-BN. Ces conditions sont connues, comme rappelé ci-dessus.

On maintient le mélange réactionnel dans les conditions de température et de pression choisies pendant une durée suffisante pour que s'effectue la croissance optimale des cristaux, puis on soumet ledit mélange à une trempe, c'est-à-dire à un refroidissement rapide, ce qui revient en pratique à interrompre le chauffage, et enfin on ramène le mélange réactionnel à la pression atmosphérique ordinaire.

Les conditions de pression, de température et de durée de la réaction, ainsi que les proportions optimales des réactifs peuvent être prédéterminées dans chaque cas par de simples expériences de routine. La proportion de h-BN dans le mélange de départ est bien entendu supérieure à la saturation du flux dans les conditions de température et de pression utilisées. Autrement dit, on opère avec un excès de h-BN.

Généralement, les proportions pondérales de h-BN par rapport au catalyseur (y compris l'additif) peuvent varier dans la gamme de 1 à 20.

Les proportions pondérales d'élément additif par rapport au nitrure alcalin ou alcalino-terreux peuvent varier par exemple dans la gamme de 0,05 à 1.

On opère à une pression prédéterminée choisie par exemple entre 4,5 et 7 GPa environ. En général, on opère à une température supérieure à 1350°C, de préférence au moins égale à 1500°C, et inférieure à 2000°C. Bien que d'une façon générale, l'augmentation de la température favorise l'obtention de cristaux de qualité, il faut noter que dans certains cas, l'augmentation de la température au-delà d'une certaine limite peut se traduire par une diminution de la qualité et/ou des dimensions des cristaux. En outre, on choisira en général la température en fonction de la pression à laquelle on désire opérer, et notamment en fonction des possibilités de l'appareil HP-HT utilisé, puisque, comme déjà indiqué ci-dessus, ces deux conditions sont liées, la pression de conversion de h-BN augmentant avec la température dans un système donné.

La détermination des conditions de température et de pression optimales peut donc être faite dans chaque cas par des expériences de routine.

De même, la proportion optimale d'élément additif (Al, Si, B, Zr, Ti), par rapport au nitrure alcalin ou alcalino-terreux peut être aisément déterminée dans chaque cas par l'expérience.

On constate qu'à pression et température constantes, il faut une proportion minimum de l'additif pour obtenir des cristaux de dimension et de qualité satisfaisantes. En augmentant la proportion de l'additif, on constate expérimentalement qu'au-delà d'une certaine valeur de cette proportion, la qualité des cristaux de c-BN obtenus diminue.

Après avoir porté le mélange de départ à la température et la pression choisies, on maintient le mélange réactionnel dans ces conditions (T,P) pendant un temps suffisant, prédéterminé, pour permettre une croissance optimale des cristaux. Ce temps, qui peut aller par exemple de 1 à 20 minutes, est généralement compris entre 1 et 5 minutes environ.

On arrête alors le chauffage pour effectuer une trempe en température, puis ramène la pression à la valeur ambiante.

Les cristaux de c-BN obtenus peuvent alors être séparés et purifiés de façon connue, en mettant notamment à profit les différences de propriétés chimiques ou physiques entre le h-BN et c-BN. Par exemple, c-BN n'est pas attaqué par le mélange fluorant ($\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4$), contrairement à h-BN. On peut également séparer ces deux formes de nitrure de bore en utilisant leur différence de densité, par exemple selon les techniques usuelles de flottation en milieu dense comme le bromoforme.

Parmi les nitrures qui constituent l'un des ingrédients du mélange catalyseur selon l'invention, on citera notamment les nitrures et boronitrures alcalins et alcalino-terreux, et en particulier : Li_3N , LiBN_2 , $\text{M}'_3\text{N}_2$ et $\text{M}'_3\text{B}_2\text{N}_4$, avec M' représentant Ba, Ca, Sr ou Mg.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 :

L'appareil utilisé est de type "belt", de volume utile $0,5 \text{ cm}^3$. La figure 1 est une vue schématique en coupe axiale de sa partie centrale qui comprend, dans l'enceinte délimitée par les parois 1 et par les pistons 2, 3, la capsule 4 contenant le mélange réactif 5. La capsule 4, constituée par exemple par un tube de h-BN fritté, est disposée à l'intérieur d'un four en graphite 6 lui-même entouré d'un matériau isolant anhydre (pièce 7, constituée par exemple par un halogénure mixte $\text{NaCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ ou par de la pyrophyllite déshydratée), puis d'une pièce en pyrophyllite 8. Les pièces 9, 10 et 11 sont réalisées respectivement en pyrophyllite, acier et molybdène. Les pièces 10 et 11 servent à conduire le courant électrique vers le four.

La pression est déterminée de façon connue (voir par exemple US-2.947.617) à l'aide d'un étalonnage préalable de l'appareil qui permet de relier la force appliquée (déduite de la pression dans le circuit hydraulique primaire) à la pression dans la cellule. Cet étalonnage est effectué à 20°C et utilise le repérage des discontinuités de résistance électrique de métaux étalons, qui se produisent à des pressions connues, par exemple : Bi à 2,54 et 7,7 GPa, Ti à 3,7 GPa, Ba à 5,5 GPa. La température est déduite de la puissance de chauffe en utilisant des courbes d'étalonnage de la température en fonction de la puissance, établies à haute pression à l'aide de thermocouples chromel-alumel ou Pt-Pt10%Rh.

Les essais ont été effectués en utilisant un mélange initiateur contenant un nitrure (Ca_3N_2 , Mg_3N_2 , Li_3N), une poudre d'un élément M ($\text{M} = \text{Al}, \text{B}, \text{Si}, \text{Ti}$) et en utilisant du nitrure de bore hexagonal en poudre, commercialisé par Carborundum Cy, USA, contenant 0,2% d'oxygène et ayant des dimensions de particules inférieures à $40 \mu\text{m}$. On dispose dans la cellule des couches alternées de mélange initiateur et de nitrure de bore hexagonal. Dans tous les essais cités plus loin en exemple, le rapport de la masse de h-BN à la masse d'initiateur est égal à 8, valeur largement supérieure à celle correspondant à la saturation du flux. Les durées de traitement à (P,T)max (pression et température maximum du traitement) sont de 3 minutes, suivies d'une trempe à Pmax, obtenue par interruption du chauffage, elle-même suivie d'une décompression.

La séparation du c-BN formé des produits de la réaction est effectuée par des traitements chimiques qui permettent de solubiliser successivement :

- le solvant catalyseur par une attaque acide (HCl) ou par l'eau selon le catalyseur,
- le nitrure de bore hexagonal n'ayant pas réagi et éventuellement les silicates provenant de la cellule, par un mélange fluorant ($\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4$),
- le graphite provenant du four, par une attaque sulfo-chromique ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

Ces traitements sont suivis, dans le cas où h-BN et le graphite se trouvent en grande quantité, d'une séparation à l'aide d'un liquide dense, le bromoforme.

L'identification du nitrure de bore cubique a été faite par diffraction X. Les cristaux ont été examinés à la loupe binoculaire et leur morphologie caractérisée au microscope électronique à balayage.

EXEMPLE 2 :

- On donne dans le Tableau 1 des exemples de mélanges initiateurs qu'on a utilisés pour la fabrication de c-BN par le procédé décrit ci-dessus et des indications concernant l'influence des proportions de M dans ce mélange sur la pression minimale de synthèse de cristaux compacts de c-BN, à 1700°C. Dans ce tableau, les pourcentages d'additif sont massiques et se rapportent à la masse de nitrure alcalin ou alcalino-terreux. Les pourcentages marqués d'une astérisque sont des pourcentages considérés comme minimums. On rappelle que le rapport des masses de h-BN et de mélange catalyseur est ici de 8.

TABLEAU 1

Nitrure	M	$\frac{M}{\text{nitrure}}$ (%)	Pmini (GPa)
Ca_3N_2	Al	10*	5,2
		100	5,7
Ca_3N_2	B	5*	5,3
		30	5,5
Ca_3N_2	Ti	15*	5,0
		35	5,3
Ca_3N_2	Si	10*	5,5
		30	5,9
Mg_3N_2	Al	25*	5,4
Mg_3N_2	B	10*	5,0
		25	5,2
Li_3N	Al	35*	5,2
		100	5,9
Li_3N	B	10*	5,2
		30	5,9
$30\text{Ca}_3\text{N}_2, 70\text{Li}_3\text{N} \#$	+ Al B	7 12	5,0
$75\text{Ca}_3\text{N}_2, 25\text{Li}_3\text{N} \#$	Al	35	5,7

* % minimum

Proportions en masse.

Les additifs utilisés étaient les suivants :

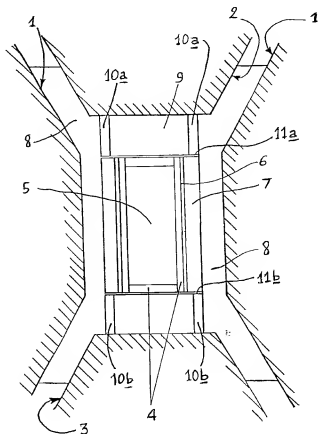
Produit	Pureté (%)	Granulométrie (μm)	Origine
Bore	98	50	Prolabo
Aluminium	99,5	50	Goodfellow
Titane	99,9	60	Johnson Matthey
Silicium	99,95	40	Johnson Matthey

Les nitrures catalyseurs (Li_3N , Ca_3N_2 , Mg_3N_2 , commercialisés par Johnson Matthey), ont été rebroyés avant emploi et tamisés pour obtenir des dimensions de particules inférieures à $40 \mu\text{m}$.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de monocristaux de nitrure de bore cubique, par
5 conversion de nitrure de bore hexagonal en présence d'un catalyseur contenant au moins un
nitrure alcalin ou alcalino-terreux, dans un appareil HP-HT en opérant dans des conditions de
pression et de température appropriées, caractérisé par le fait que l'on ajoute audit catalyseur
au moins un élément additif choisi parmi l'aluminium, le bore, le silicium, le zirconium et le
titane.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on introduit le
nitrure de bore hexagonal sous forme de poudre ayant des dimensions de particules inférieures
à 50 μm et en particulier à 40 μm .
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le
fait que l'on utilise le nitrure catalyseur et l'élément additif sous la forme de poudre ayant des
15 dimensions de particules inférieures à 100 μm , et en particulier inférieures à 60 μm .
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le
fait que ledit élément additif est mélangé audit nitrure de bore alcalin ou alcalino-terreux avant
introduction dans ledit appareil.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le
20 fait que les proportions pondérales de nitrure de bore hexagonal par rapport au catalyseur, y
compris l'additif, est dans la gamme de 1 à 20.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le
fait que les proportions pondérales d'élément additif par rapport au nitrure alcalin ou
alcalino-terreux est dans la gamme de 0,05 à 1.
- 25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le
fait que l'on opère à une température prédéterminée supérieure à 1350°C et inférieure à
2000°C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le
fait que l'on opère à une pression prédéterminée choisie entre 4,5 et 7 GPa.
- 30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le
fait que l'on maintient le mélange réactionnel dans les conditions de température et de pression
choisies pendant un temps suffisant prédéterminé pour permettre une croissance optimale des
cristaux.
10. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que ledit temps
35 suffisant est compris entre 1 et 20 minutes, et en particulier entre 1 et 5 minutes.

FIGURE 1



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9200306
FA 468966

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications couvertes de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPIL Section Ch, Week 8151, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 81-942600 & JP-A-56 145 199 (SHOWA DENKO K.K.) 11 Novembre 1981 * abrégé *	1,4-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 066 (C-271)26 Mars 1985 & JP-A-59 199 513 (SHOWA DENKO K.K.) 12 Novembre 1984 * abrégé *	1,4,7,8
A	----- -----	5,6
X	US-A-4 980 730 (NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN ORGANIC MATERIALS) * abrégé * * colonne 4, ligne 53 - colonne 6, ligne 6 * exemple 1 *	1,4,7-9
A	----- US-A-4 287 164 (NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS) * le document en entier *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 7)
		B01J C04B
Date d'achèvement de la recherche 30 SEPTEMBRE 1992		Examinateur STEVNSBORG N.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'invention d'un motif ou revendication ou sous-ensemble technologique global O : divulgation non-soignée P : document prioritaire</p> <p>T : thèse ou principe à la base de l'invention E : document du brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>A : membre de la même famille, document correspondant</p>		

PUB-NO: FR002686101A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: FR 2686101 A1
TITLE: Process for the preparation of single crystals
of cubic boron nitride
PUBN-DATE: July 16, 1993

INVENTOR-INFORMATION:	
NAME	COUNTRY
GENEVIEVE, BOCQUILLON	N/A
CHRISTINE, BOGICEVIC	N/A
CHRISTIANE, LORIER-SUSSE	N/A
JEAN, LORIER	N/A

INT-CL (IPC): B01J003/06, C01B021/064, C30B009/00, C30B029/38

EUR-CL (EPC): B01J003/06; C04B035/5831

US-CL-CURRENT: 423/290

ABSTRACT:

Process for the preparation of single crystals of cubic boron nitride by conversion of hexagonal boron nitride in the presence of a catalyst containing at least one alkali or alkaline-earth metal nitride in an HP-HT apparatus by operating under appropriate pressure and temperature conditions, characterised in that at least one additive element chosen from aluminium, boron, silicon, zirconium and titanium is added to the said catalyst.